



AUSLEGESCHRIFT 1119293

N 18077 IVb/12q

ANMELDETAG: 6. MAI 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 14. DEZEMBER 1961

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trialkylphenolen.

Es ist bekannt, daß bestimmte alkylierte Phenole als Antioxydationsmittel verwendbar sind, und es sind bereits viele solche Verbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben worden.

Es ist bekannt, daß man Phenole am Kern durch Umsetzen mit Olefinen in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren, wie Schwefelsäure, alkylieren kann. Es können nicht nur Phenole alkyliert werden, sondern bereits alkylierte Phenole können auch in anderen Stellungen weiteralkyliert werden. Eine allgemein bekannte Alkylierung erfolgt bei der Herstellung von 2,6-Ditertiär-butyl-p-kresol durch Umsetzen von p-Kresol mit Isobutylen in Anwesenheit von Schwefelsäure. Diese bekannten Alkylierungsverfahren haben jedoch gewisse Nachteile. Ein solcher Nachteil besteht darin, daß die Ausgangsverbindungen, wie p-Kresol, nicht immer in genügender Menge vorhanden sind. Ein anderer Nachteil der bekannten Alkylierungsverfahren besteht darin, daß in Anwesenheit von Schwefelsäure eine Sulfonierung des Phenols eintritt und somit beträchtliche Mengen von Nebenprodukten entstehen. Diese Mengen können bis zu 5% und sogar noch mehr betragen. Zusätzliche Nebenprodukte entstehen außerdem durch die Bildung von Polymerisaten. Die bekannten Verfahren, die in Anwesenheit von Schwefelsäure als Katalysator durchgeführt werden, sind außerdem kostspielig, da besondere Vorrichtungen erforderlich sind, die häufiger infolge von Korrosionserscheinungen erneuert werden müssen. Andere Verfahren zur Herstellung alkylierter Phenole, bei welchen nicht die gleichen Reaktionsteilnehmer oder Methoden verwendet werden, haben andere Nachteile, z. B. Bildung gemischter Produkte, die getrennt werden müssen, um das gewünschte Reaktionsprodukt zu erhalten und zu reinigen. So ist es bekannt, C-alkylierte Phenole durch katalytische Reduktion von Dioxydiphenylmethanderivaten unter Verwendung von Wasserstoff oder reduzierend wirkenden Substanzen, wie Cyclohexanol und Borneol, herzustellen. Bei der Spaltung kann aus 1 Mol des Ausgangsmaterials aber nur 1 Mol der gewünschten alkylierten Phenole erhalten werden, während sich gleichzeitig 1 Mol des für die Herstellung der Dioxydiphenylmethanderivate eingesetzten Phenols zurückbildet. Es ist nicht nur umständlich, die beiden verschiedenen Phenole voneinander zu trennen, sondern außerdem bietet auch das Arbeiten mit Wasserstoff einige Schwierigkeiten, die durch die Mitverwendung inerte Gase oder Dämpfe meist nicht vollständig beseitigt werden können.

Verfahren zur Herstellung
von 2,4,6-Trialkylphenolen

Anmelder:

Bataafse Petroleum Maatschappij N.V.,
Den HaagVertreter: Dr. K. Schwarzahns
und Dipl.-Chem. Dr. phil. E. Jung, Patentanwälte,
München 19, Romanplatz 9

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 8. Mai 1957 (Nr. 657 714)

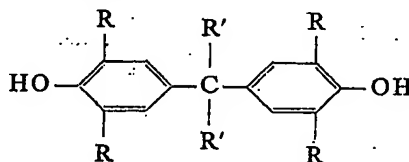
Douglas Graham Norton, Berkeley, Calif.,
und Frank Crowther Davis, Orinda, Calif.

(V. St. A.),

sind als Erfinder genannt worden

2

Es wurde nun gefunden, daß man Bisphenole der allgemeinen Formel:



in der R einen Alkylrest und R' ein Wasserstoffatom oder einen niedermolekularen Alkylrest bedeutet, leicht in 2,4,6-Trialkylphenole umsetzen kann, indem man diese Bisphenole in Anwesenheit eines aliphatischen Alkohols und einer Base bei Temperaturen von etwa 150°C bis unterhalb einer Temperatur umsetzt, bei der im wesentlichen keine Zersetzung eintritt.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Bisphenole erhält man z. B. durch Kondensation von Phenolen mit Carbonylverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Alkohols.

Nachdem das Verfahren der Erfindung bei höherer Temperatur durchgeführt wird, ist es erforderlich, daß man höhere Drücke verwendet, damit die Reaktionsteilnehmer flüssig bleiben. Bei dem Ver-

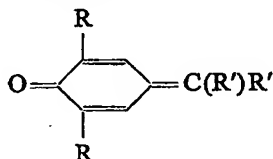
fahren der Erfindung werden die Reaktionsteilnehmer und Reaktionsmittel in ein Druckgefäß eingeführt und Wärme bis zur Erzeugung der gewünschten Reaktionstemperatur zugeführt. Das Verfahren der Erfindung kann fortlaufend oder ansatzweise durchgeführt werden. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch aus dem Gefäß entfernt und das 2,4,6-Trialkylphenol in üblicher Weise abgetrennt.

Der bei dem Verfahren verwendete Alkohol dient einerseits als Lösungsmittel, andererseits ist er aber auch Reaktionsteilnehmer, da festgestellt wurde, daß der Alkohol im Laufe der Umsetzung verbraucht wird. Bei dem Verfahren der Erfindung werden Alkohole mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen verwendet. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, die 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten, da diese sehr leicht reagieren, die höchsten Ausbeuten liefern und zu Produkten führen, die als Antioxydationsmittel von außerordentlich günstiger Wirkung sind.

Es ist besonders günstig, wenn der Alkohol die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen und den gleichen Aufbau wie die die Phenylreste verbindende Methylenbrücke aufweist, da dann gleichartige Endprodukte erhalten werden. Die Umsetzungen werden durch die auf dem Formelblatt angegebenen Reaktionsschemen erläutert, in denen R jeweils eine Alkylgruppe bedeutet.

Der Reaktionsverlauf des Verfahrens der Erfindung ist nicht bekannt.

Es ist anzunehmen, daß das Bisphenol unter den angegebenen Bedingungen 1 Mol einer unbeständigen Zwischenverbindung der Formel



bildet, welche als »Chinonmethid« bezeichnet werden kann. Es wird angenommen, daß dieses Chinonmethid dann eine Reduktion erleidet unter Bildung einer p-alkylierten Verbindung. Das reduzierende Mittel ist entweder der Alkohol oder eine Verbindung, die beim Umsetzen des Alkohols mit der Base entsteht. Neben dem Chinonmethid wird wahrscheinlich auch 1 Mol des entsprechenden 2,6-Dialkylphenols gebildet. Das 2,6-Dialkylphenol kann dann möglicherweise mit dem Reaktionsprodukt aus Alkohol und Base reagieren. Wenn die Methylenbrücke und der Alkohol den gleichen Aufbau haben, werden aus jedem Mol des Bisphenols 2 Mol des 2,4,6-Dialkylphenols erhalten. Wenn der Aufbau der Methylenbrücke und des Alkohols verschieden sind, wird 1 Mol des Reaktionsproduktes aus dem Chinonmethid und ein zweites Mol eines verschiedenen Produktes aus der Umsetzung zwischen dem 2,6-Dialkylphenol einerseits und dem Reaktionsprodukt aus dem Alkohol und der Base andererseits gebildet.

Bei dem Verfahren der Erfindung wird der Alkohol im Überschuß über die stöchiometrische Menge verwendet. Vorzugsweise werden 10 bis 50 Mol, besonders 15 bis 35 Mol, des Alkohols je Mol des Bisphenols verwendet. Im allgemeinen sind mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome im Alkohol oder, wenn der Kohlenstoffgehalt der durch R' bezeichneten Reste höher ist, größere Alkoholmengen erforderlich.

Die verwendete Menge der Base beträgt zwischen 0,05 und 15 Mol je Mol des Bisphenols. Bei der Verwendung von Methanol und einer starken Base, wie Natriumhydroxyd, werden 0,5 bis 5 Mol, besonders 3 Mol, der Base je Mol des Bisphenols verwendet. Bei der Verwendung eines Alkohols mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer starken Base werden 10 bis 15 Mol der Base je Mol des Bisphenols verwendet. Die Base kann als wässrige Lösung, als Alkoholat in fester oder in flüssiger Form zugesetzt werden. Wenn eine wässrige Lösung verwendet wird, ist es vorteilhaft, daß die Lösung konzentriert ist, so daß die Menge des vorhandenen Wassers nicht übermäßig groß ist.

Als Basen werden zum Beispiel Hydroxyde der Alkali und Erdalkalimetalle, Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, quaternäre Ammoniumsalze, quaternäre Ammoniumbasen, Oxyde und Carbonate der Erdalkali- und Alkalimetalle, wie Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Calciumoxyd, Kaliumcarbonat, vorzugsweise jedoch Alkalihydroxyde und tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Trimethylamin, Tetramethyläthylendiamin, verwendet.

Das Verfahren der Erfindung kann nur mit Bisphenolen durchgeführt werden, die in 2,2',6,6'-Stellung alkyliert sind. Die Bisphenole können in 2,2',6,6'-Stellung durch Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, sekundär-Butyl-, tertiär-Butyl-, 2-Methylhexylreste, besonders jedoch durch sekundäre oder tertiäre Alkylreste substituiert sein.

Die Umsetzung wird bei Temperaturen von etwa 150° C bis unterhalb einer Temperatur, bei der keine Zersetzung eintritt, vorzugsweise zwischen etwa 175 und etwa 250° C, durchgeführt. Temperaturen über etwa 300° C sollen vermieden werden, weil bei diesen Temperaturen Entalkylierung in den 2- und 6-Stellungen eintreten kann.

Bei dem Verfahren der Erfindung werden auch erhöhte Drücke verwendet; vorzugsweise wird bei dem Druck gearbeitet, der sich im Druckgefäß bei der Reaktionstemperatur von selbst einstellt. Gegebenenfalls können auch höhere Drücke angewandt werden, da der Druck bei dem Verfahren nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen 1 bis 4 Stunden. Bei der Anwendung der am meisten bevorzugten Ausführungsform hinsichtlich der Reaktionsteilnehmer und der Reaktionsbedingungen ist die Umsetzung in etwa 2 Stunden oder weniger beendet.

Das Verfahren der Erfindung kann in manchen Fällen vorteilhaft in Anwesenheit eines Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysators durchgeführt werden. Es hat sich gezeigt, daß solche Katalysatoren die Umsetzung beschleunigen. Der Grad der Beschleunigung ist jedoch nicht sehr groß, und die Kosten des Katalysators sowie die erforderlichen zusätzlichen Maßnahmen zum Abtrennen des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch können die durch Herabsetzung der Reaktionszeit erzielten Vorteile unter Umständen ausgleichen. Es kann jedoch ein Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysator mit Vorteil benutzt werden, wenn man die Umsetzung bei Temperaturen von 300° C oder höher durchführt, da dann die Entalkylierung etwas herabgesetzt wird. Jedoch ist das Arbeiten bei Temperaturen über 300° C in den meisten Fällen nicht erforderlich. Als Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysatoren können Kupfer-, Cadmium-, Silber-, Vanadiumsalze oder -oxyde, Eisen-

Molybdän-Oxyde, Wolfram-Molybdän-Oxyde verwendet werden.

Nach der Umsetzung wird das 2,4,6-Trialkylphenol aus dem Reaktionsgemisch in bekannter Weise abgetrennt, z. B. durch Extrahieren mit inerten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, n-Pentan, Isooctan oder Dimethyläther. Der überschüssige Alkohol wird zurückgewonnen und in weiteren Ansätzen wieder verwendet.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 0,1 Mol (42,4 g) 4,4'-Methylen-bis-(2,6-ditertiär-butylphenol), 0,3 Mol (16,2 g) Natriummethylat und 200 ccm (etwa 4,95 Mol) Methanol werden in einem verschlossenen Druckgefäß aus Stahl erhitzt und geschüttelt. Das Reaktionsgefäß und sein Inhalt werden 4 Stunden unter dem sich von selbst einstellenden Druck auf 200° C erhitzt. Der Gesamtdruck am Ende der Umsetzung beträgt 38,5 kg je Quadratzentimeter. Nach 4 Stunden wird die Reaktionsmischung aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gewaschen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Äther wird verdampft, wobei 43 g Rückstand zurückbleiben. 35 g hiervon sind im wesentlichen reines 2,6-Ditertiär-butyl-p-kresol, $Kp_3 = 105$ bis 107° C; F. = 69 bis 70° C. Der Rest ist nicht umgesetztes Bisphenol und nicht gekennzeichnete Nebenprodukte.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß die Umsetzung in Gegenwart von 12 g (0,3 Mol) Natriumhydroxyd durchgeführt wird. Die Reaktionszeit beträgt etwa 2 Stunden. Es werden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhalten.

Beispiel 3

Das Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung von 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diisopropylphenol) als Ausgangsverbindung. Die Umsetzung wird während 4 Stunden bei 225° C durchgeführt. Man erhält 2,6-Diisopropyl-p-kresol, $Kp. = 80$ bis 100° C, in einer Ausbeute von 25%.

Beispiel 4

Das Beispiel 3 wird wiederholt unter Verwendung von Pentanol und bei einer Reaktionstemperatur von 250° C. Man erhält ein Gemisch aus 2,6-Diisopropyl-p-pentylphenol und 2,6-Diisopropyl-p-kresol.

Beispiel 5

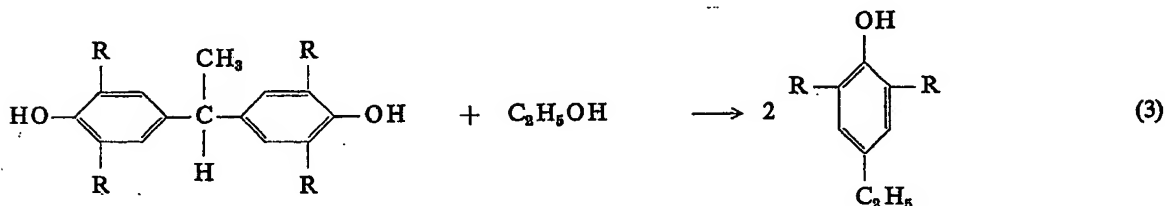
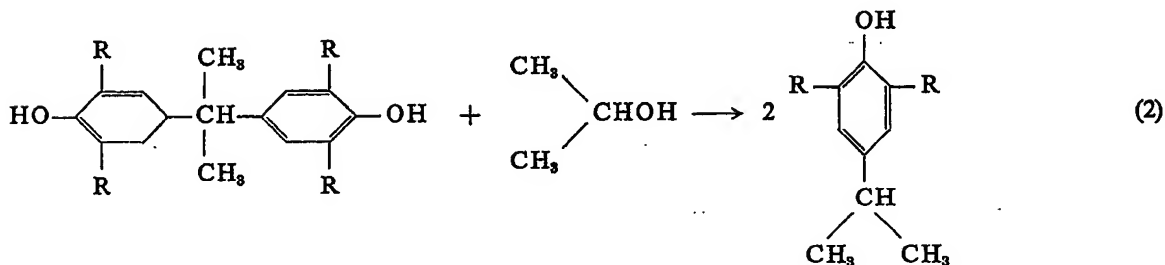
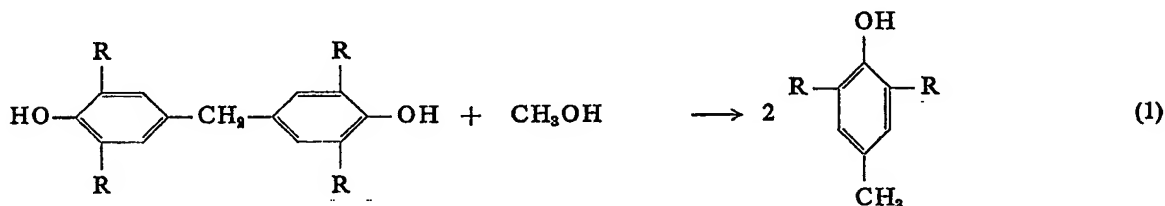
Das Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung von 0,3 Mol Triäthylamin an Stelle des Natriummethylats. Man erhält 2,6-Ditertiärbutyl-p-kresol, $Kp_3 = 105$ bis 107° C, in einer Ausbeute von 35%, bezogen auf das eingesetzte Bisphenol.

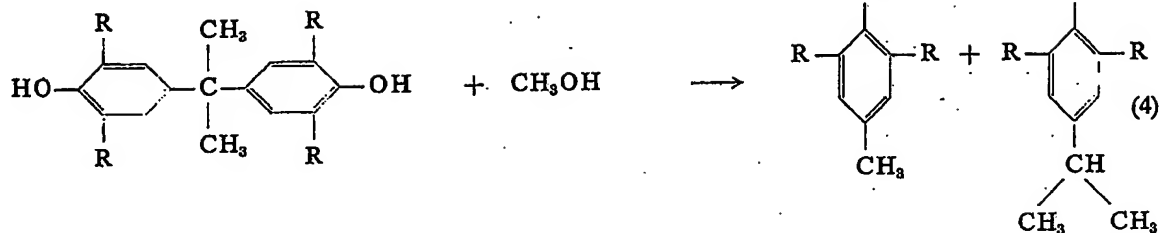
Beispiel 6

Das Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung von 4,4'-Methylen-bis-2,6-dimethylphenol bei einer Temperatur von 265° C. Man erhält 2,4,6-Trimethylphenol, $Kp_{10} = 95$ bis 100° C, in einer Ausbeute von etwa 71%, bezogen auf das eingesetzte Bisphenol.

Beispiel 7

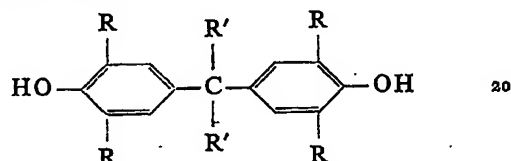
Das Beispiel 2 wird wiederholt unter Verwendung von 5 Mol Butanol an Stelle des Methanols. Das Reaktionsgemisch enthält 2,6-Ditertiärbutyl-p-kresol, 2,6-Ditertiärbutyl-4-n-butylphenol und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Das 2,6-Ditertiärbutyl-p-kresol, $Kp_3 = 105$ bis 107° C, wird in einer Ausbeute von 21% erhalten.





PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trialkylphenolen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol Bisphenol oder dessen Mischungen der allgemeinen Formel



in der R ein Alkylrest und R' ein Wasserstoffatom oder einen niedermolekularen Alkylrest bedeutet, in Anwesenheit eines primären aliphatischen Alkohols mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Überschuß und 0,05 bis 15 Mol einer Base bei Temperaturen von 150 bis 300°C, vorzugsweise zwischen 175 und 250°C, und bei einem solchen Druck, bei dem die Reaktionsteilnehmer flüssig sind, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in An-

wesenheit eines solchen Alkohols durchführt, der den gleichen Aufbau hat und die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält wie die Methylengruppe, die die beiden phenolischen Reste des Bisphenols miteinander verbindet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit solchen Bisphenolen der allgemeinen Formel durchführt, in der R ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest, besonders der Tertiärbutylrest, ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Anwesenheit eines Alkalihydroxyds durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Anwesenheit von 10 bis 50 Mol, vorzugsweise 15 bis 35 Mol, Alkohol je Mol des Bisphenols durchführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 467 640, 479 352, 497 808, 510 442, 512 236;
schweizerische Patentschrift Nr. 125 629;
österreichische Patentschrift Nr. 129 755.